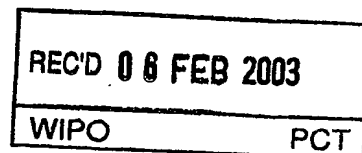


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 00 422.6

**Anmeldetag:** 8. Januar 2002

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH, Kehl/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Dialkyl-ansa-Metallocenen

**IPC:** C 07 F 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. März 2002  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Jerofsky

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Verfahren zur Herstellung von Dialkyl-ansa-Metallocenen

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I) sowie die Verwendung einer Übergangsmetaldialkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung dieser Metallocene.

- 10 Für die Herstellung von isotaktischem Polypropylen (i-PP) werden in der Regel ansa-Metallocene in ihrer racemischen Form eingesetzt. Als besonders leistungsfähig und damit technisch relevant haben sich substituierte siliziumverbrückte ansa-Bis-indenyl-zirkonocendichloride herausgestellt, wie sie in EP-B 0 485 821, EP-A 0 549900 oder EP-A 0 576 970 beschrieben werden.

- 15 Das zur Polymerisation von Olefinen eingesetzte Katalysatorsystem enthält üblicherweise mindestens ein Metallocen und mindestens einen Cokatalysator, wie beispielsweise ein Methylalumoxan oder ein Boratsalz. Bei Verwendung eines Boratsalzes als Cokatalysator, wie beispielsweise  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  oder  $[\text{HN}(\text{n-Bu})_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , werden bevorzugt die Metallocene als Dialkyl-Metallocene eingesetzt. Die Dialkyl-Metallocene zeichnen sich dadurch aus, dass am Übergangsmetall zwei Alkylreste gebunden sind.

- 20 Verfahren zur Synthese von Dialkyl-Metallocenen sind bekannt. In dem US-Patent 5,936,108 werden Metallocendichloride wie beispielsweise Zirkonocendichloride mit Lithiumalkyl-Verbindungen wie beispielsweise Methylolithium umgesetzt, wobei die Chloridliganden am Übergangsmetall durch Alkylreste ausgetauscht werden. In EP-A 0 682 036 werden Mono- und Dimethylmetallocene durch Umsetzung der entsprechenden Metallocendichloride mit Trimethylaluminium in Gegenwart von Kaliumfluorid synthetisiert.

- 30 In beiden Verfahren geht man von dem bereits synthetisierten Metallocendichlorid als Ausgangsverbindung aus, so dass zur Synthese von racemischen Dimethylmetallocenen die entsprechenden racemischen Metallocendichloride als Ausgangsverbindung dienen. Bei der Synthese der entsprechenden ansa-Metallocendichloride fallen diese jedoch üblicherweise als rac/meso Gemisch an, so dass eine Abtrennung der meso-Verbindung notwendig ist.

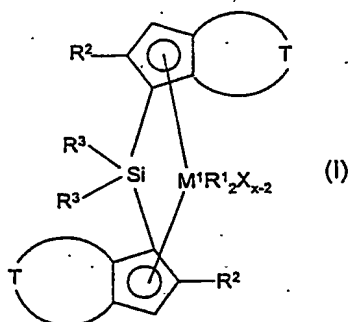
- 35 Im Journal of Organometallic Chemistry 535 (1997) 29-32 wird ein Verfahren zur Synthese von unterschiedlich verbrückten Dimethyl-bisindenylzirkonocenen beschrieben, die an den 2-Positionen der beiden Indenylreste jeweils Wasserstoff tragen. Bei dem Verfahren wird der zweifach deprotonierte verbrückte Bisindenylligand mit Dimethylzirkoniumdichlorid, das bei Temperaturen von unter  $-40^\circ\text{C}$  gehandhabt werden muß, umgesetzt. Im Falle der Synthese von Dimethylsilyl-bisindenyl-zirkoniumdimethyl, das in den 2-Positionen an den beiden Indenylresten Wasserstoff-

fatome trägt, wurde ein meso-angereichertes Produktgemisch erhalten, so dass zur Gewinnung des rac-Isomers das meso-Produkt, das hier Hauptprodukt ist, abgetrennt werden müsste.

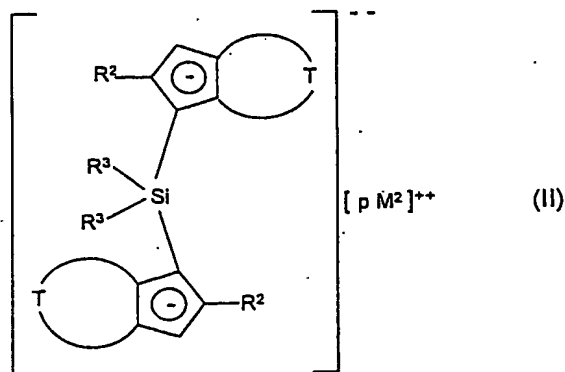
Die bekannten Verfahren zur Herstellung von racemischen siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen lassen aus den oben genannten Gründen im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und eine einfache technische Realisierbarkeit zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von überwiegend racemischen siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen zu finden, das sowohl aus wirtschaftlicher Sicht als auch im Hinblick auf die produktionstechnischen Realisierungsmöglichkeiten Vorteile bietet.

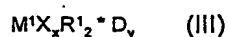
Demgemäß wurde ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I)



gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Ligandenausgangsverbindung der Formel (II)



mit einer Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III)



5 umgesetzt wird,

worin

- 10  $M^1$  ein Element der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,
- $R^1$  gleiche  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Reste sind,
- $X$  gleiche oder verschiedene Halogene sind,
- 15  $R^2$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Reste sind,
- $R^3$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Reste sind,
- 20  $T$  eine zweibindige  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei  $T$  innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, O oder S enthalten kann,
- 25  $M^2$  Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, Mg oder Ca ist,
- $D$  ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,
- 30  $x$  gleich der Oxidationszahl von  $M^1$  minus 2 ist,
- $y$  eine Zahl zwischen 0 und 2 ist
- und
- 35  $p$  gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist.
- 40

Weiterhin wurde die Verwendung der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I) gefunden.

5

$M^1$  ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, und außerordentlich bevorzugt Zirkonium.

10

Die Reste  $R^1$  sind gleich und sind  $C_1-C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1-C_5$ -Alkyl oder  $C_7-C_{40}$ , vorzugsweise  $C_7-C_{15}$ -Arylalkyl, wobei der Arylteil 6 bis 10, vorzugsweise 6 C-Atome enthält und der Alkylteil vorzugsweise 1 C-Atom enthält, wobei der Arylteil mit weiteren  $C_1-C_4$  Alkylresten substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind die Reste  $R^1$  gleich Methyl und Benzyl, insbesondere gleich

15

Methyl.

Die Reste X sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Chlor.

20

Die Reste  $R^2$  sind gleich oder verschieden und bedeuten einen  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltiger Rest, der bevorzugt über ein C-Atom am Cyclopentadienylligand angebunden ist und der in  $\alpha$ -Position verzweigt oder unverzweigt sein kann. Bevorzugt steht  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten  $C_1-C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1-C_8$ , besonders bevorzugt  $C_1-C_4$ -Alkylrest oder einen Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für außerordentlich bevorzugte Reste  $R^2$  sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl.

25

Soweit nicht weiter eingeschränkt bedeutet Alkyl einen linearen, verzweigten oder auch cyclischen Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl oder n-Oktyl.

30

Die Reste  $R^3$  sind gleich oder verschieden und sind ein  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltiger Rest, beispielsweise ein  $C_1-C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkylrest, ein  $C_2-C_{20}$ , vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkenylrest, ein  $C_6-C_{22}$ , vorzugsweise  $C_6-C_{10}$ -Arylrest, ein Alkylaryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für besonders bevorzugte Reste  $R^3$  sind  $C_1-C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder Phenyl.

35

- T stellt eine zweibindige C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12, bevorzugt 5 bis 7, besonders bevorzugt 5 oder 6 Atomen aufweist, wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, O oder S, bevorzugt N oder S enthalten kann.

Bevorzugt ist M<sup>2</sup> gleich Li, MgCl, MgBr oder Mg, insbesondere gleich Li.

- Der neutrale lewisbasische Ligand D kann beispielsweise ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-, bevorzugt Sauerstoff-haltiger Kohlenwasserstoff sein. Bevorzugt sind Ether und Polyether wie beispielsweise Diethylether, Dibutylether, tert.-Butyl-methylether, Anisol, , Triglyme, Tetrahydrofuran und Dioxan. Besonders bevorzugt sind 1,2-Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran.
- Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I),

worin

- T eine unsubstituierte oder eine mit 1 bis 4 Resten R<sup>4</sup> substituierte 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe ist, wobei die beiden 1,3-Butadien-1,4-diylgruppen auch unterschiedliche Bedeutung haben können,
- R<sup>4</sup> gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> kohlenstoffhaltige Reste sind,
- M<sup>1</sup> gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist,
- R<sup>1</sup> gleiche C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl-Reste sind,
- X Halogen bedeutet und
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, M<sup>2</sup>, D, p, x und y wie oben beschrieben, definiert sind.

Vorzugsweise ist M<sup>1</sup> gleich Zirkonium und R<sup>1</sup> gleich Methyl.

Die 1,3-Butadien-1,4-diylgruppen T sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich.

Die Reste R<sup>4</sup> an den substituierten 1,3-Butadien-1,4-diylgruppen T sind gleich oder verschieden, insbesondere gleich, und bedeuten einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> kohlenstoffhaltige Rest, wie einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> Arylrest. Besonders bevorzugt sind die Reste R<sup>4</sup> substituierte oder unsubstituierte C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> Arylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für bevorzugte Reste R<sup>4</sup> sind Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl.

Die Zahl der Reste R<sup>4</sup> an den substituierten 1,3-Butadien-1,4-diylgruppen T beträgt bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 1.

Die 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe T bildet zusammen mit dem Cyclopentadienylrest ein Indenylsystem, welches insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 2,4,7-Stellung substituiert ist, wobei auch zwei Substituenten am Sechsring des Indenylsystems zusammen einen Bestandteil eines weiteren Ringsystems, wie eine weitere 1,3-Butadien-1,4-diyl-Gruppe, bilden können. Insbesondere bevorzugt sind die Indenylsysteme in 2,4-Position substituiert.

Außerordentlich bevorzugt ist das in dem erfindungsgemäßen Beispiel aufgeführte Substitutionsmuster.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die salzartigen Ligandausgangsverbindungen der Formeln (II) entweder in isolierter Form oder in situ unmittelbar vor der Umsetzung mit der Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III) hergestellt.

Zur Synthese der salzartigen Ligandausgangsverbindungen der Formel (II) wird die entsprechende neutrale siliziumverbrückte Biscyclopentadienylverbindung mit einer starken Basen zweifach deprotoniert. Als starke Basen können beispielsweise Lithium- oder Magnesium-organische Verbindungen wie Methyllithium, n-Butyllithium, sec.-Butyllithium n-Butyl-n-octyl-magnesium oder Dibutylmagnesium werden werden.

Die zu deprotonierende neutrale siliziumverbrückte Biscyclopentadienylverbindung kann wiederum in isolierter Form oder auch ohne Isolierung, direkt hervorgegangen aus der Verbrückungsreaktion zweier Cyclopentadienylanionen mit einem entsprechenden Siliziumreagenz, beispielsweise einem Diorganodichlorsilan wie Dimethyldichlorsilan, eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der neutralen siliziumverbrückten Biscyclopentadienylverbindungen besteht in einem schrittweisen Aufbau. Dabei wird beispielsweise zunächst ein Cyclopentadienylanion mit einem entsprechenden Siliziumreagenz, wie beispielsweise einem Diorganodichlorsilan wie Dimethyldichlorsilan, zu einer Monochlor-monocyclopentadien-diorganosilanverbindung umbesetzt

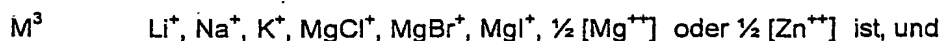
und anschließend wird in dieser das Chlor durch einen weiteren Cyclopentadienylrest, der vom ersten verschieden sein kann, substituiert um die gewünschte neutrale siliziumverbrückte Biscyclopentadienylverbindung zu erhalten.

- 5 Die Synthese der Cyclopentadienylanionen kann prinzipiell unter den gleichen Bedingungen wie die Deprotonierung der neutralen siliziumverbrückten Biscyclopentadienylverbindung durchgeführt werden.

- 10 Die zweifache Deprotonierung der neutralen siliziumverbrückten Biscyclopentadienylverbindung zu der Ligandenausgangsverbindung der Formel (II) wird für gewöhnlich im Temperaturbereich von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $110^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt zwischen  $20^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

- 15 Geeignete inerte Lösungsmittel, in denen die Deprotonierung der Cyclopentadienylderivate mit starken Basen durchgeführt werden kann, sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Cumol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan oder Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, tert.-Butyl-methylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in denen ebenfalls direkt das anschließende erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung  
20 der Metallocenkomplexe der Formel (I) durchgeführt werden kann.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass die Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$ , insbesondere oberhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  durch Zusammengabe einer Verbindung  $\text{M}^1\text{X}_{x+2}$  mit 2 bis 2,5 Äquivalenten einer Verbindung  $\text{R}^1\text{M}^3$  in Gegenwart einer Ligandverbindung D erzeugt wird, wobei



- 30 die übrigen Variablen wie oben beschrieben definiert sind.

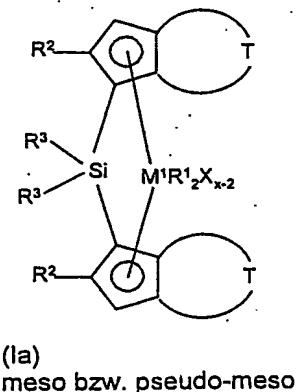
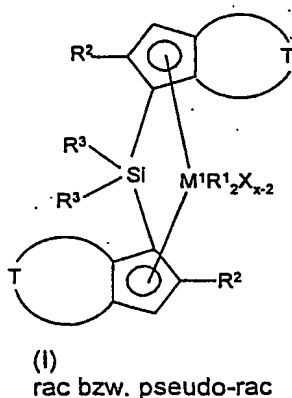
- Ebenfalls zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass die Ligandenausgangsverbindung der Formel (II) bei einer Temperatur oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt oberhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  mit der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zusammen gegeben wird.

- 35 Nach erfolgter Zusammengabe der Reaktionskomponenten wird das Reaktionsgemisch für einen Zeitraum von mindestens 10 Minuten, bevorzugt zwischen 1 und 8 Stunden bei einer Temperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei einer Temperatur zwischen  $50^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$  gehalten.



Außerdem zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass die Reaktion bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird, das mindestens 10 Volumen-%, bevorzugt mindestens 50 Volumen-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Volumen%, außerordentlich bevorzugt mindestens 90 Volumen% eines Ethers, insbesondere eines cyclischen Ethers enthält. Als außerordentlich geeignet ist beispielsweise Tetrahydrofuran zu nennen. Weiter inerte Lösungsmittel, in der Reaktionslösung vorhandene sein können, sind die oben genannten aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ether, in denen bereits die Deprotonierung des Liganden durchgeführt werden konnte.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können neben den erwünschten rac-Verbindungen der Formel (I) auch die entsprechenden meso-Verbindungen entstehen. In den Fällen, in denen die beiden Cyclopentadienylreste an der Siliziumbrücke nicht identisch sind, existiert keine meso-Form mit  $C_s$ -Symmetrie oder rac-Form mit  $C_2$ -Symmetrie, sondern es gibt nur noch diastereomere Verbindungen mit  $C_1$ -Symmetrie. In den Fällen, in denen zwar die beiden Cyclopentadienylreste nicht aber die beiden Reste  $R^3$  an der Siliziumbrücke identisch sind, existiert ein racemisches Diastereomer mit  $C_1$ -Symmetrie und zwei verschiedene meso-Diastereomere mit  $C_s$ -Symmetrie. Diese verschiedenen diastereomeren Metallocenverbindungen, die sich auf Grund der räumlichen Anordnung der unterverschiedlichen Substituenten voneinander unterscheiden, verhalten sich als Katalysatorkomponente in der Polymerisation von Propylen allein auf Grund der räumlichen Anordnung der beiden Cyclopentadienylliganden zueinander wie die  $C_2$ -symmetrischen Rac-Isomere (isotaktisches Polypropylen) bzw. wie das  $C_s$ -symmetrische- Meso-Isomer (ataktisches Polypropylen) und können somit jeweils einer pseudo-rac Form oder einer pseudo-meso Form zugeordnet werden.



Im Folgenden werden rac- und pseudo-rac-Form bzw. meso- und pseudo-meso-Form nur noch als rac- und meso-Form unterschieden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass die Racemoselektivität =  $(\text{rac-Anteil} - \text{meso-Anteil}) / (\text{rac-Anteil} + \text{meso-Anteil})$  größer als Null, bevorzugt größer als 0,5 ist.

- 5 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I) wie oben beschrieben.

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für Metallocene der Formel (I) sind:

10

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdimethyl,

- 15 Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiyl-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,

- 20 Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)(2,7-dimethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)(2-ethyl-7-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl.

25

- Die Salze der Formeln  $M^2X$  oder  $M^2X_2$ , wie zum Beispiel Lithiumchlorid oder Magnesiumchlorid, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von racemischen siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I) als Koppelprodukt anfallen, können durch bekannte
- 30 Methoden vom Metallocen abgetrennt werden. Beispielsweise kann ein Salz wie Lithiumchlorid mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgefällt werden, in dem jedoch das Metallocen löslich ist, so dass das feste Lithiumchlorid durch einen Filtrationsschritt vom gelösten Metallocen abgetrennt wird. Mit einem solchen geeigneten Lösungsmittel kann das Metallocen auch durch Extraktion vom Salz abgetrennt werden. Bei anfallenden Filtrationsschritten können auch Filtrations-
- 35 hilfsmittel wie Kieselgur verwendet werden. Beispielsweise eignen sich für einen solchen Filtrations- bzw. Extraktionsschritt organische Lösungsmittel, insbesondere organische aprotische, sauerstofffreie Lösungsmittel wie Toluol, Ethylbenzol, Xylole oder Methylenchlorid. Gegebenenfalls werden vor der oben beschriebenen Salzabtrennung die Lösungsmittelbestandteile, in denen

das Salz zumindestens teilweise löslich ist, weitestgehend entfernt. Beispielsweise ist Lithiumchlorid in Tetrahydrofuran merklich löslich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten racemischen siliziumverbrückten Dialkyl-  
5 ansa-Metallocene der Formel (I) finden zusammen mit geeigneten Cokatalysatoren und gegebenenfalls geeigneten Trägermaterialien Verwendung als Katalysatorbestandteil in Katalysatorsystemen zur Homo- oder Copolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen.

10

15

20

25

30

35

40

## Beispiele:

## Allgemeines

Alle Experimente mit metallorganischen Verbindungen wurden in ausgeheizten Glasgefäßen und einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

1 Synthese von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$ 

## 1a Synthese von Dimethylzirkoniumdichlorid (1)

356 ml THF wurden bei 0°C vorgelegt und 4,97 g Zirkoniumtetrachlorid (21,3 mmol) hinzugegeben. Bei 0° wurden 47 ml Methyllithium-Lsg. 1M in Cumol/THF (47 mmol = 2.2 eq) innerhalb von 8 Minuten zugetropft. Anschließend wurde die gelbe Lösung 30 Minuten bei 0°C nachgerührt.

1b Synthese von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  (2)

10 g Dimethyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-silan (21,3 mmol) wurden in 236 ml THF gelöst, auf 0°C abgekühlt und 18,8 ml Butyllithium-Lsg. (2,5 molar in Toluol entspricht 47 mmol = 2.2 eq) wurden in 4 Minuten zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde 25 Minuten nachgerührt (T = 15°C). Das rot-braune Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zu der in Versuch 1a hergestellten Lösung von Dimethylzirkoniumdichlorid innerhalb von 15 Minuten zugegeben und anschließend auf 65°C geheizt.

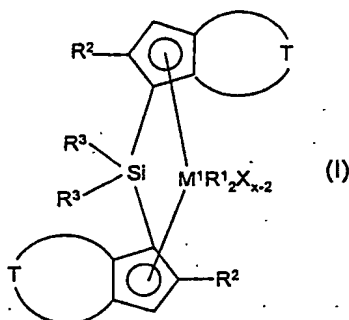
Nach 4,5 Stunden bei 65°C wurden von der braunen Suspension ca. 90% des Lösungsmittels (596 ml) abdestilliert. Das Protonen-NMR eine Probe des Rohproduktes zeigte ein Rac/Meso-Verhältnis von 3 : 1. Anschließend wurden 375 ml Toluol zur Rohproduktsuspension zugegeben und die Suspension wurde 30 Minuten bei 60°C gerührt, über eine G3-Schutzgasfritte abfiltriert und der Rückstand einmal mit 50 ml warmem Toluol (60°C) gewaschen.

Das Filtrat wurde auf ca. ¼ des Volumens (125 ml) eingeeengt und der anfallende Feststoff über eine G3-Schutzgasfritte abfiltriert. Der gelb-grünliche Rückstand wurde noch zweimal mit 3 ml Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

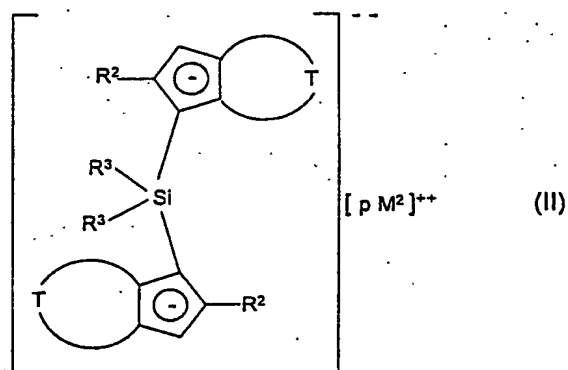
Auswaage: 3,86 g (2) als gelber Feststoff; laut Protonen-NMR reines Rac-Isomer (entspricht 31% der theoretischen Ausbeute)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I)



dadurch gekennzeichnet, dass eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)



mit einer Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III)



umgesetzt wird,

worin

$M^1$  ein Element der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

$R^1$  gleiche  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Reste sind,

$X$  gleiche oder verschiedene Halogene sind,

$R^2$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Reste sind,

$R^3$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Reste sind,

5  $T$  eine zweibindige  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei  $T$  innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, O oder S enthalten kann,

10  $M^2$  Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, Mg oder Ca ist,

$D$  ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

15  $x$  gleich der Oxidationszahl von  $M^1$  minus 2 ist,

$y$  eine Zahl zwischen 0 und 2 ist

und

20  $p$  gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist.

25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$T$  eine unsubstituierte oder eine mit 1 bis 4 Resten  $R^4$  substituierte 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe ist, wobei die beiden 1,3-Butadien-1,4-diylgruppen auch unterschiedliche Bedeutung haben können,

30  $R^4$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - $C_{20}$  kohlenstoffhaltige Reste sind,

$M^1$  gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist,

35  $R^1$  gleiche  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl- oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl-Reste sind,

$X$  Halogen bedeutet und

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $M^2$ ,  $D$ ,  $p$ ,  $x$  und  $y$  wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  durch Zusammengabe einer Verbindung  $\text{M}^1\text{X}_{x+2}$  mit 2 bis 2,5 Äquivalenten einer Verbindung  $\text{R}^1\text{M}^3$  in Gegenwart einer Ligandverbindung D erzeugt wird, wobei

$\text{M}^3$   $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{MgCl}^+$ ,  $\text{MgBr}^+$ ,  $\text{MgI}^+$ ,  $\frac{1}{2} [\text{Mg}^{++}]$  oder  $\frac{1}{2} [\text{Zn}^{++}]$  ist, und

die übrigen Variablen wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligandausgangsverbindung der Formel (II) oder (V) bei einer Temperatur oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  mit der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zusammen gegeben wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Zusammengabe der Reaktionskomponenten das Reaktionsgemisch für einen Zeitraum von mindestens 10 min bei einer Temperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  gehalten wird.

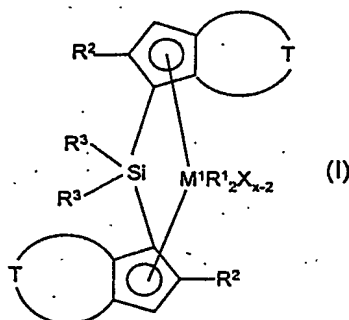
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird, dass mindestens 10 Volumen-% eines Ethers enthält.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Racemoselektivität =  $(\text{rac-Anteil} - \text{meso-Anteil}) / (\text{rac-Anteil} + \text{meso-Anteil})$  größer als Null ist.

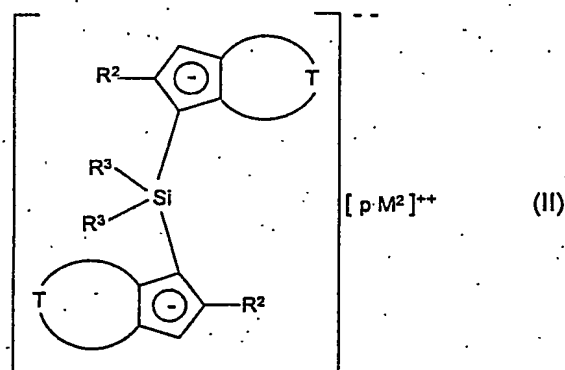
8. Verwendung der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metalloenen der Formel (I).

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I)



wobei eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)



mit einer Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III)



umgesetzt wird,

worin

$M^1$  ein Element der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

$R^1$  gleiche  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Reste sind,

X gleiche oder verschiedene Halogene sind,



$R^2$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Reste sind,

$R^3$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Reste sind,

5  $T$  eine zweibindige  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei  $T$  innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, O oder S enthalten kann,

10  $M^2$  Li, Na, K, MgCl, MgBr, Mgl, Mg oder Ca ist,

$D$  ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

15  $x$  gleich der Oxidationszahl von  $M^1$  minus 2 ist,

$y$  eine Zahl zwischen 0 und 2 ist

und

20  $p$  gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist.

25

30

35

40